

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-509996

(43)公表日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21)出願番号 特願平8-518147
 (86)(22)出願日 平成7年(1995)11月22日
 (85)翻訳文提出日 平成9年(1997)5月26日
 (86)国際出願番号 P C T / E P 9 5 / 0 4 5 9 3
 (87)国際公開番号 W O 9 6 / 1 7 0 3 5
 (87)国際公開日 平成8年(1996)6月6日
 (31)優先権主張番号 P 4 4 4 2 0 5 0 . 1
 (32)優先日 1994年11月25日
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CN, JP, US

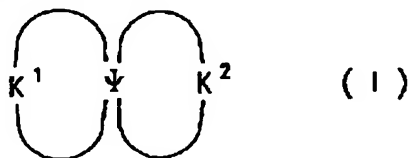
(71)出願人 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国, フランクフルト・アム・マイン (番地なし)
 (72)発明者 クロイダー, ヴィリ
 ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ, ゼルトリウスリング 13
 (72)発明者 ルボ, ドナルト
 ドイツ連邦共和国デー-60316 フランクフルト・アム・マイン, ヴァルトシュミットシュトラッセ 7
 (74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヘテロスピロ化合物およびそれらのエレクトロルミネセンス物質としての使用

(57)【要約】

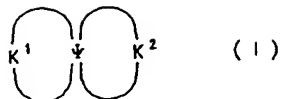
本発明は、式 (I) :



[式中、 Ψ は、炭素を除外した周期律表の第4主要族の元素、好ましくは、Sn、GeまたはSi、特に好ましくは、GeまたはSiであり； K^1 および K^2 は、相互に独立に、共役系である。]で表されるヘテロスピロ化合物のエレクトロルミネセンス装置における使用に係る。
 式 (I) で表される化合物は、慣用的な有機溶剤に良好な溶解性を有し、フィルム形成性が改良され、結晶しやすさが著しく低下する。

【特許請求の範囲】

1. 式(1)：

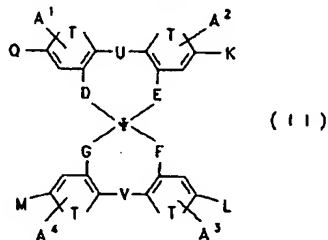


【式中、Ψは、炭素を除外した周期律表の第4主族の元素であり；

K¹およびK²は、相互に独立に、共役系である。】

で表されるヘテロスピロ化合物のエレクトロルミネセンス装置における使用。

2. 使用されるヘテロスピロ化合物が、式(11)：



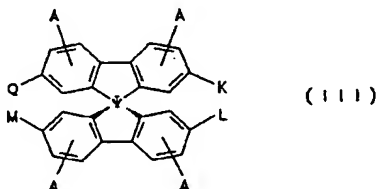
【式中、記号および指数は、以下の意味を有し：

Ψは、Si、Ge、Snであり；

D、E、F、Gは、同一または異なり、-CR¹R²-、-O-、-S-、-NR³-または化学結合であり；

U、Vは、同一または異なり、-CR¹R²-、-O-、-S-、-NR³-、-SiR¹R²-、-SO₂-、-CO-、-CR⁴=CR⁵-または化学結合であるが、ただし、UまたはVのいずれかは、-CR¹=CR²-または化学結合である；

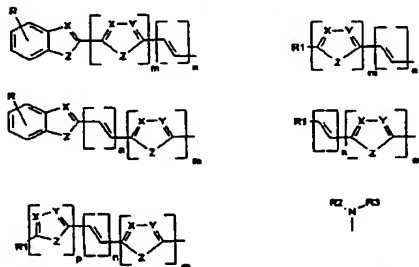
Tは、-O-、-S-、-NR³-、-CR¹R²-、-CH=N-、CA⁵=C



【式中、記号および指数は、以下の意味を有し：

Ψは、SiまたはGeであり；

K、L、M、Q、Aは、同一または異なり、基：



であり、Aは、同一であっても、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；

Rは、同一であっても、異なってもよく、K、L、M、Qと同一の意味を有するか、あるいは、-H、または、1個～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR²R³、-Arあるいは-O-Arであり；

Arは、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル

2-フラニルであり、これら基の各々は、1個または2個の基Rを有してもよく；

A⁵-、-CH=CA⁷-であ

K、L、M、Qは、同一または異なり、共役電子系を有し、ヘテロ原子を含有することもできる環式または非環式炭化水素基であり；

A¹、A²、A³、A⁴は、同一であっても、異なってもよく、K、L、M、Qと同一の意味を有するか、あるいは、水素、フッ素、または、ヘテロ原子を含有してもよい1個～22個の炭素原子を有する炭化水素基であり；

R¹、R²、R³は、同一または異なり、Hであるか、または、1個～12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R¹およびR²は、合わさって、非置換または置換された環を形成してもよく；

R⁴、R⁵は、同一または異なり、R¹、R²、R³と同一の意味を有するか、または、フッ素もしくは-CF₃であり；

R⁶、R⁷は、同一または異なり、Hであるか、または、脂肪族または芳香族の直鎖または分岐鎖であってもよく、また、脂環式元素を含有してもよい、1個～22個の炭素原子を有する炭化水素基であるか、あるいは、R⁶およびR⁷は、合わさって、環を形成し；

Arは、22個以下の炭素原子を有する芳香族基であり、これら芳香族基の各々は、1個または2個の基R⁴、R⁵で置換されていてもよく；

QおよびA¹、KおよびA²、LおよびA⁴、MおよびA³は、また、各々互いに結合して、飽和もしくは一部不飽和であってもよいが、または、最大不飽和度を有する環を形成することもできる。】

を有する、請求の範囲第1項に記載の使用。

3. 使用されるヘテロスピロ化合物が、式(111)：

m、n、pは、相互に独立に、同一または異なり、0、1、2または3であり；

X、Yは、同一または異なり、CR、Nであり；

Zは、-O-、-S-、-NR¹-、-CR¹R⁴-、-CH=CH-、-CH=N-であり；

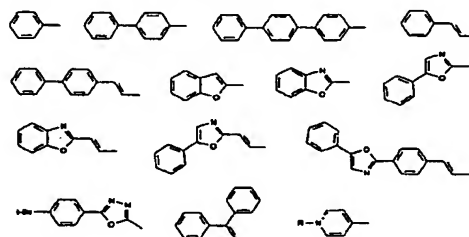
R¹、R⁴は、同一であってもよく、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；

R²、R³は、同一または異なり、H、あるいは、1個～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、-Ar、3-メチルフェニルである。】

を有する、請求の範囲第1項または第2項に記載の使用。

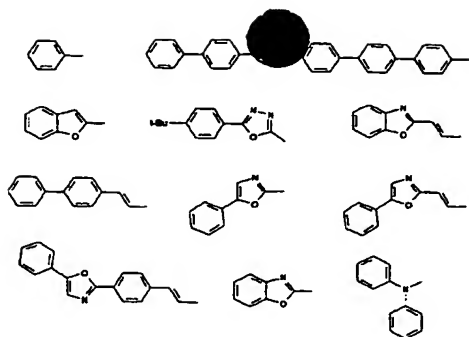
4. 使用されるヘテロスピロ化合物が、式(111a)～式(111g)：

(111a) K=L=M=Qであり、基：



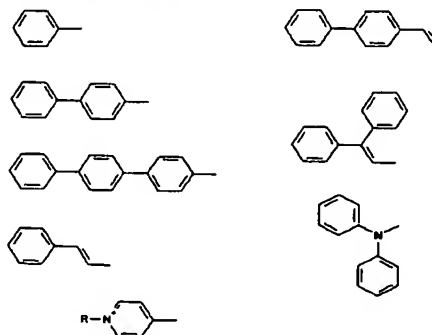
【式中、R=C₁～C₂₂アルキル、(CH₂)ₓ-SO₃⁻(式中、x=2、3または4)】からなる群より選択される；

(111b) K=M=HおよびQ=Lであり、基：



からなる群より選択される；

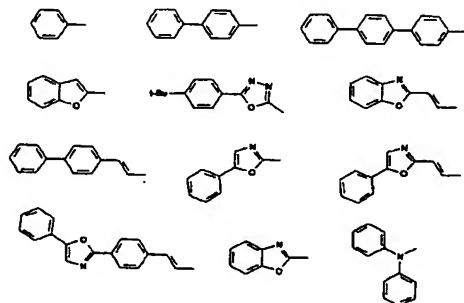
(111c) K=Mであり、基：



〔式中、R=C₁~C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻ (式中、x=2、3または4)〕からなる群より選択され、

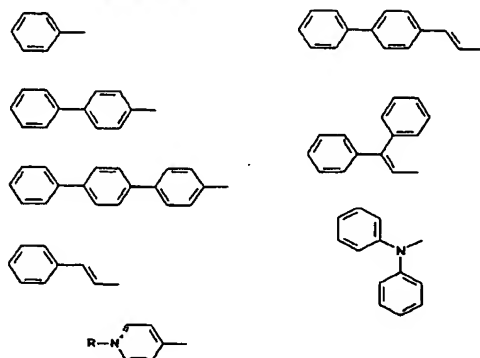
および、Q=Lであり、基：

(111e) K=L=HおよびM=Qであり、基：

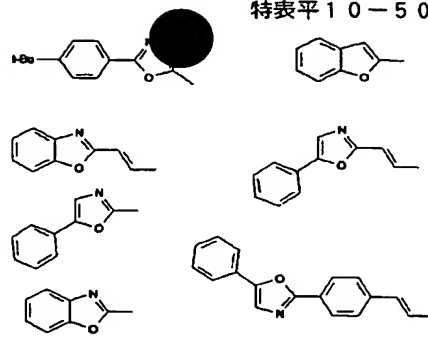


からなる群より選択される；

(111f) K=Mであり、基：

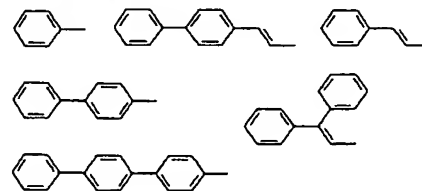


〔式中、R=C₁~C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻ (式中、x=2、3または4)〕からなる群より選択され、



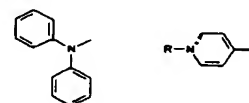
からなる群より選択される；

(111d) K=Mであり、基：



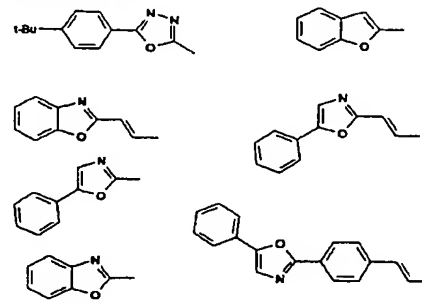
からなる群より選択され、

および、Q=Lであり、基：



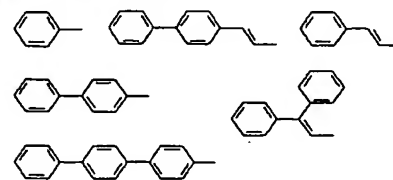
〔式中、R=C₁~C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻ (式中、x=2、3または4)〕からなる群より選択される；

および、M=Qであり、基：



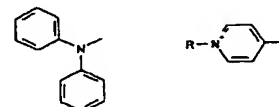
からなる群より選択される；

(111g) K=Lであり、基：



からなる群より選択され、

および、M=Qであり、基：

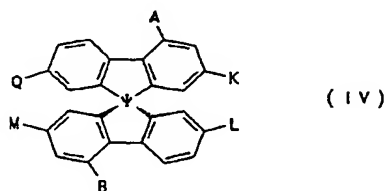


〔式中、R=C₁~C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻ (式中、x=2、3または4)〕からなる群より選択される；

は4) } からなる群より選択される；

で表されるヘテロスピロフルオレン誘導体である、請求の範囲第1項～第3項の1項以上に記載の使用。

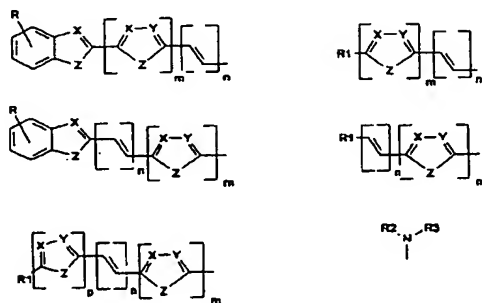
5. 式(IV)：



【式中、記号は、以下の意味を有し：

Yは、Si、GeまたはSnであり；

A、B、K、L、M、Qは、同一または異なり、基：



であり、A、Bは、また、同一であっても、異なってもよく、各々は、1個～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-Ar$ または $-O-Ar$ であり；

12. 活性層が、移動層である、請求の範囲第9項に記載のエレクトロルミネセンス装置。

13. 活性層が、電荷注入層である、請求の範囲第9項に記載のエレクトロルミネセンス装置。

Rは、 $-H$ 、あるいは、1個～22個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NR^2R^3$ 、 $-Ar$ あるいは $-O-Ar$ であり；

Arは、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、これら基の各々は、1個または2個の基Rを有してもよく；

m、n、pは、相互に独立に、同一または異なり、0、1、2または3であり；

X、Yは、同一または異なり、CR、窒素であり；

Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CR^1R^4-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ であり；

R¹、R⁴は、同一であっても、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；

R²、R³は、同一または異なり、H、または、1個～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、 $-Ar$ 、あるいは、3-メチルフェニルである。]で表されるヘテロスピロ化合物。

6. ヘテロスピロ化合物が、発光層として働く、請求の範囲第1項～第4項の1項以上に記載の使用。

7. ヘテロスピロ化合物が、移動層として働く、請求の範囲第1項～第4項の1項以上に記載の使用。

8. ヘテロスピロ化合物が、電荷注入のために働く、請求の範囲第1項～第4項の1項以上に記載の使用。

9. 請求の範囲第1項～第4項の式(1)～式(111)で表される1種以上のヘテロスピロ化合物を含むエレクトロルミネセンス物質。

10. 請求の範囲第1項～第4項の1項以上に記載した式(1)～式(111)で表される1種以上のヘテロスピロ化合物を含む活性層を含むエレクトロルミネセンス装置。

11. 活性層が、発光層である、請求の範囲第9項に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【発明の詳細な説明】

ヘテロスピロ化合物およびそれらの

エレクトロルミネセンス物質としての使用

一連の用途、主としてディスプレイ素子、VDU技術および照明技術の領域において、大面積のソリッドステート光源に対する多大な工業的需要が存在する。これら光源に対する需要は、いずれの既存の技術によっても、現在、完全に満たすことができない。

従来のディスプレイ素子、例えば、白熱電球、ガス放電ランプおよび非自己発光液晶ディスプレイ素子に対する別法として、長期にわたり、エレクトロルミネセンス(EL)物質および装置、例えば、発光ダイオード(LED)についての知識が存在してきた。

エレクトロルミネセンス物質は、電場の印加によって光を発することができる物質である。この効果を説明するための物理学的モデルは、電子と電子空孔(孔)との放射再結合に基づく。発光ダイオードにおいては、電荷キャリアーは、カソードまたはアノードを介して、エレクトロルミネセンス物質に注入される。エレクトロルミネセンス装置は、発光層としてルミネセンス物質を含む。エレクトロルミネセンス物質および装置は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, 5th Ed. VCH Verlagおよびその中に引用されている文献に概説されている。無機物質、例えば、ZnS/MnまたはGaAsとは別に、有機化合物もまたEL物質として知られるようになった。低分子量のEL物質を含むEL装置の説明は、例えば、US-A-4,539,507に示されている。

これら低分子量有機物質の欠点は、例えば、満足するフィルム形成性がなく、著しく結晶化しやすいことである。

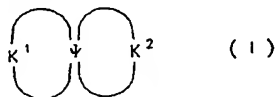
最近、ポリマー類も、また、EL物質として記載されている(例えば、WO-A 90/13148参照)。しかし、これら物質の光収率(量子効率)は、低分子量化合物についてよりもかなり低い。

良好な光収率を有し、同時に、薄くて均一なフィルムに加工することができ、結晶化しにくいEL物質を見いだすことが望ましかった。

さて、驚くべきことに、ヘテロスピロ E L 物質としての優れた適合性を有することが見いだされた。スピロ化合物は、2つのリングシステムを相互に結合する少なくとも1個の4価のスピロ原子を有する。これは、Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition(1981-2); pp. C-23 to 25に詳細に説明されている。

このタイプの個々の化合物は、例えば、Us-A 5,026,894、J. M. Tour et al., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5662およびJ. M. Tour et al., Polym. Prepr. (1990) 408に、高分子有機半導体についての結合素子として記載され、モレキュラーエレクトロニクス用の物質として提案されている。しかし、E L 物質としての可能な使用は、それよりは導くことができない。

したがって、本発明は、式(1)：



【式中、Yは、炭素を除外した周期律表の第4主族の元素、好ましくは、Sn、GeまたはSiであり、特に、好ましくは、GeまたはSiであり；

K¹およびK²は、相互に独立に、共役系である。】

で表されるヘテロスピロ化合物のエレクトロルミネセンス装置における使用を提供する。

式(1)で表される化合物は、慣用的な有機溶剤に良好な溶解性を有し、フィルム形成性が改善され、結晶化しやすさが著しく低い。これは、エレクトロルミネセンス装置の製造をより容易にし、それらの寿命を延長する。本発明に従い使用される化合物の発光性は、適当な置換基を選択することによって、可視スペクトルの全領域にわたって調整することができる。また、スピロ化合物の2つの部

分の共有結合配列は、分子の2半分で独立に一定の性質を設定することができるような分子構造を可能とする。かくして、1半分は、例えば、電荷移動または電荷注入性を有し、他方、他半分は、発光性を有することができる。共有結合によ

えば、酸素、窒素、ケイ素またはフッ素を含有してもよい1個～22個、好ましくは、1個～15個の炭素原子を有する炭化水素基、好ましくは、直鎖、分岐鎖および/または環含有アルキル、アルコキシまたはアルキルオキシカルボニル基、-CF₃、-CN、-NO₂、-NR⁶R⁷、-Arまたは-O-Arであり；

R¹、R²、R³は、同一または異なり、Hであるか、または、1個～12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、R¹およびR²は、合わせて、非置換または置換された環を形成してもよく；

R⁴、R⁵は、同一または異なり、R¹、R²、R³と同一の意味を有するか、または、フッ素もしくは-CF₃であり；

R⁶、R⁷は、同一または異なり、Hであるか、または、脂肪族または芳香族の直鎖または分岐鎖であってもよく、また、脂環式の元素を含有してもよい、1個～22個の炭素原子を有する炭化水素基、好ましくは、メチル、エチル、イソブチル、シクロヘキシル、3-メチルフェニルであるか、あるいは、R⁶およびR⁷は、合わせて、環、好ましくは、



を形成し；

Arは、22個以下の炭素原子を有する芳香族基、好ましくは、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、これら芳香族基の各々は、1個または2個の基R⁴、R⁵で置換されていてもよく；

QおよびA¹、KおよびA²、LおよびA⁴、MおよびA³は、相互に独立であっ

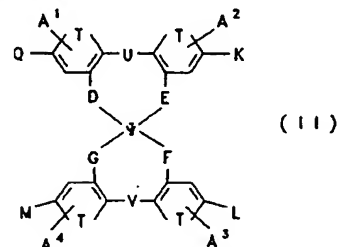
てもよく、また、各々が、互いに結合して、飽和もしくは一部不飽和であってもよい、または、最大不飽和度を有し、縮合芳香族環システムが、好ましくは、存在する、環を形成することでもできる。】

で表されるヘテロスピロ化合物である。

式(111)：

って固定された2半分の空間的配列は、ここでは、エネルギーの伝達のために好ましい(例えば、B. Liphardt, W. Luttke, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1118参照)。

式(1)で表される好ましい化合物は、式(11)：



【式中、記号および指数は、以下の意味を有し；

Yは、Si、Ge、Snであり；

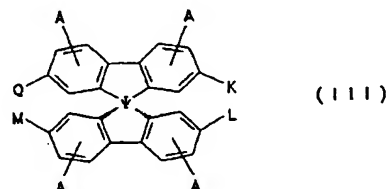
D、E、F、Gは、同一または異なり、-CR¹R²、-O-、-S-、-NR³または化学結合(直接結合)であり；

U、Vは、同一または異なり、-CR¹R²、-O-、-S-、-NR³、-SiR¹R²、-SO₂、-CO-、-CR⁴=CR⁵または化学結合であるが、ただし、UまたはVのいずれかは、-CR¹=CR²または化学結合であり；

Tは、-O-、-S-、-NR³、-CR¹R²、-CH=N-、CA⁶=CA⁶、-CH=CA⁷、好ましくは、-CH=CH-であり；

K、L、M、Qは、同一または異なり、共役電子系を有し、かつ、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素および/またはは硫黄を含有することでもできる環式または非環式炭化水素基であり；

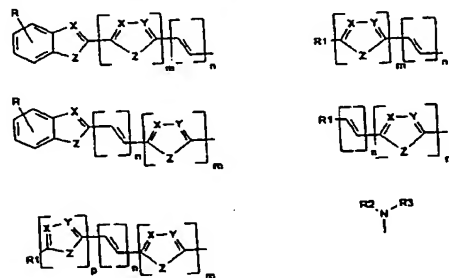
A¹、A²、A³、A⁴は、同一であっても、異なってもよく、K、L、M、Qと同一の意味を有するか、あるいは、水素、フッ素、または、ヘテロ原子、例



【式中、記号および指数は、以下の意味を有し；

Yは、SiまたはGeであり；

K、L、M、Q、Aは、同一または異なり、基；



であり、Aは、同一であっても、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；

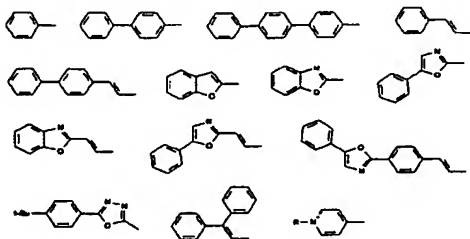
Rは、同一であっても、異なってもよく、K、L、M、Qと同一の意味を有するか、あるいは、-H、または、1個～22個、好ましくは、1個～15個、特に好ましくは、1個～12個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR²R³、-Arあるいは-O-Arであり；

Arは、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、これら基の各々は、1個または2個の基Rを有してもよ

＜；
 m, n, pは、相互に独立に、同一または異なり、0、1、2または3であり；
 ；
 X, Yは、同一または異なり、CR、Nであり；
 Zは、-O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-であり；
 R¹, R⁴は、同一であっても、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；
 R², R³は、同一または異なり、H、あるいは、1個～22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、-Ar、3-メチルフェニルである。]
 で表されるヘテロスピロビフルオレン誘導体が特に好ましい。

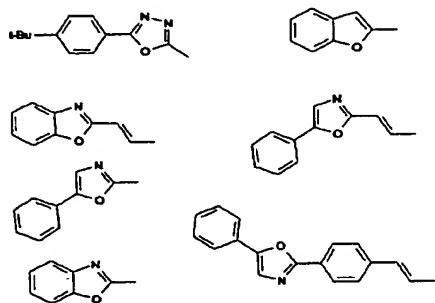
式(111)で表される好ましい化合物は、式(111a)～式(111g)；

(111a) K=L=M=Qであり、基：



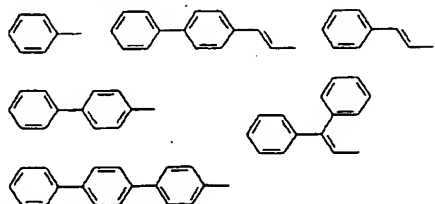
[式中、R=C₁～C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻(式中、x=2、3または4)] からの群より選択される；

(111b) K=M=HおよびQ=Lであり、基：



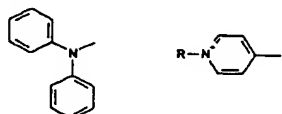
からの群より選択される；

(111d) K=Mであり、基：



からの群より選択され、

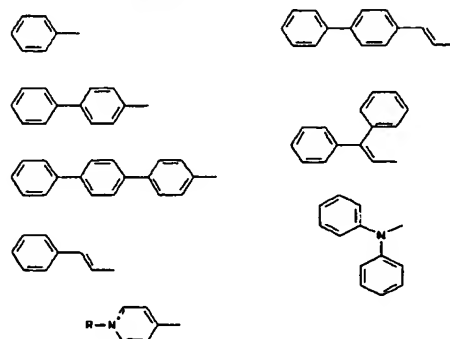
および、Q=Lであり、基：



[式中、R=C₁～C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻(式中、x=2、3または4)] からの群より選択される；

からの群より選択される；

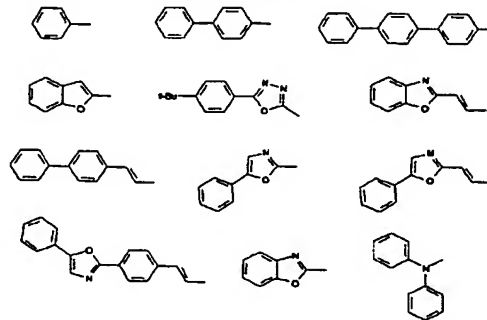
(111c) K=Mであり、基：



[式中、R=C₁～C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻(式中、x=2、3または4)] からの群より選択され、

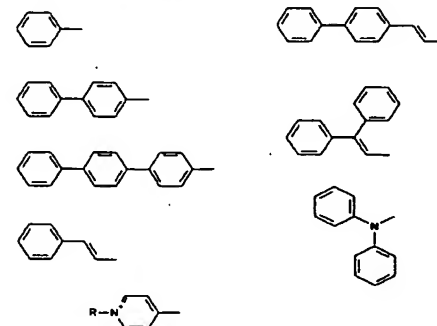
および、Q=Lであり、基：

(111e) K=L=HおよびM=Qであり、基：



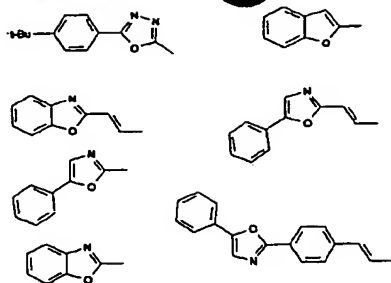
からの群より選択される；

(111f) K=Mであり、基：



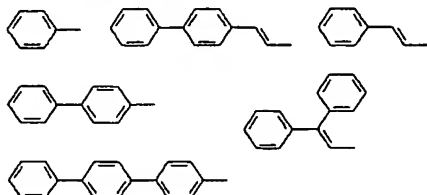
[式中、R=C₁～C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻(式中、x=2、3または4)] からの群より選択され、

および、M=Qであり、基：



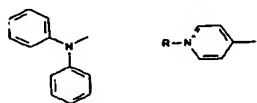
からなる群より選択される；

(111g) K=Lであり、基：



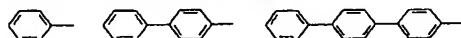
からなる群より選択され、

および、M=Qであり、基：



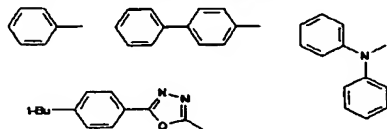
[式中、R=C₁~C₂₂アルキル、(CH₂)_x-SO₃⁻ (式中、x=2、3または4) からなる群より選択される；

(111ba) K=L=M=Qであり、基：



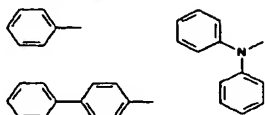
からなる群より選択されるもの；

(111bb) K=L=HおよびM=Qであり、基：



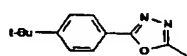
からなる群より選択されるもの；

(111bc) K=Lであり、基：



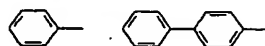
からなる群より選択されるもの；

および、M=Qであり、基：



であるもの；

(111bd) K=Lであり、基：



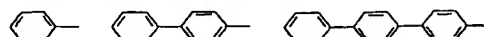
からなる群より選択されるもの；

および、M=Qであり、基：

で表されるものである。

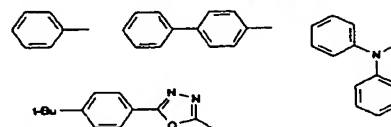
式(111)で表される特に好ましい化合物は、式(111aa)~式(111bd)で表されるものである；

(111aa) K=L=M=Qであり、基：



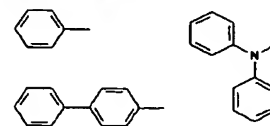
からなる群より選択されるもの；

(111ab) K=M=HおよびQ=Lであり、基：



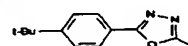
からなる群より選択されるもの；

(111ac) K=Mであり、基：



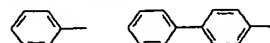
より選択されるもの；

および、Q=Lであり、基：

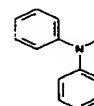


であるもの；

(111ad) K=Mであり、基：

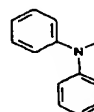


からなる群より選択されるもの；



であるもの；

および、Q=Lであり、基：



であるもの；である。

式(111)で表される特に非常に好ましいヘテロスピロ化合物は、スピロビ-9-シラフルオレン類、例えば、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ピフェニル)-9, 9'-スピロビ-9-シラフルオレン、2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサキス(ターフェニル)-9, 9'-スピロビ-9-シラフルオレンおよび表1に示した化合物である。表1において、略号G1~G14は、以下の構造を有する基を示す：

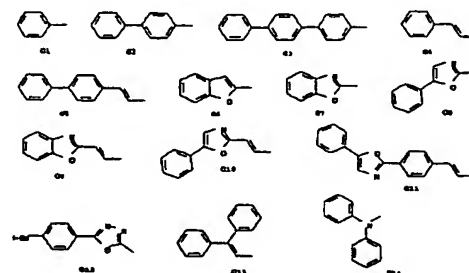


表
スピロビ-9-シラフルオレン誘導体

化合物	K	L	M	Q
スピロ-1	G1	G1	G3	G3
スピロ-2	G1	G1	G4	G4
スピロ-3	G1	G1	G5	G5
スピロ-4	G1	G1	G6	G6
スピロ-5	G1	G1	G7	G7
スピロ-6	G1	G1	G8	G8
スピロ-7	G1	G1	G9	G9
スピロ-8	G1	G1	G10	G10
スピロ-9	G1	G1	G11	G11
スピロ-10	G1	G1	G12	G12
スピロ-11	G1	G1	G13	G13
スピロ-12	G1	G1	G14	G14
スピロ-13	G2	G2	G2	G2
スピロ-14	G2	G2	G3	G3
スピロ-15	G2	G2	G4	G4
スピロ-16	G2	G2	G5	G5
スピロ-17	G2	G2	G6	G6
スピロ-18	G2	G2	G7	G7
スピロ-19	G2	G2	G8	G8
スピロ-20	G2	G2	G9	G9
スピロ-21	G2	G2	G10	G10
スピロ-22	G2	G2	G11	G11
スピロ-23	G2	G2	G12	G12
スピロ-24	G2	G2	G13	G13

表
スピロビ-9-シラフルオレン誘導体

化合物	K	L	M	Q
スピロ-25	G2	G2	G14	G14
スピロ-26	G3	G3	G3	G3
スピロ-27	G3	G3	G4	G4
スピロ-28	G3	G3	G5	G5
スピロ-29	G3	G3	G6	G6
スピロ-30	G3	G3	G7	G7
スピロ-31	G3	G3	G8	G8
スピロ-32	G3	G3	G9	G9
スピロ-33	G3	G3	G10	G10
スピロ-34	G3	G3	G11	G11
スピロ-35	G3	G3	G12	G12
スピロ-36	G3	G3	G13	G13
スピロ-37	G3	G3	G14	G14
スピロ-38	G4	G4	G4	G4
スピロ-39	G5	G5	G5	G5
スピロ-40	G6	G6	G6	G6
スピロ-41	G7	G7	G7	G7
スピロ-42	G8	G8	G8	G8
スピロ-43	G9	G9	G9	G9
スピロ-44	G10	G10	G10	G10
スピロ-45	G11	G11	G11	G11
スピロ-46	G12	G12	G12	G12
スピロ-47	G13	G13	G13	G13
スピロ-48	G14	G14	G14	G14

表1 (続き)
スピロビ-9-シラフルオレン誘導体

化合物	K	L	M	Q
スピロ-49	H	H	G3	G3
スピロ-50	H	H	G4	G4
スピロ-51	H	H	G5	G5
スピロ-52	H	H	G6	G6
スピロ-53	H	H	G7	G7
スピロ-54	H	H	G8	G8
スピロ-55	H	H	G9	G9
スピロ-56	H	H	G10	G10
スピロ-57	H	H	G11	G11
スピロ-58	H	H	G12	G12
スピロ-59	H	H	G13	G13
スピロ-60	H	H	G14	G14
スピロ-61	G1	G3	G3	G1
スピロ-62	G1	G4	G4	G1
スピロ-63	G1	G5	G5	G1
スピロ-64	G1	G6	G6	G1
スピロ-65	G1	G7	G7	G1
スピロ-66	G1	G8	G8	G1
スピロ-67	G1	G9	G9	G1
スピロ-68	G1	G10	G10	G1
スピロ-69	G1	G11	G11	G1
スピロ-70	G1	G12	G12	G1
スピロ-71	G1	G13	G13	G1
スピロ-72	G1	G14	G14	G1

表1 (続き)
スピロビ-9-シラフルオレン誘導体

化合物	K	L	M	Q
スピロ-73	G2	G4	G4	G2
スピロ-74	G2	G5	G5	G2
スピロ-75	G2	G6	G6	G2
スピロ-76	G2	G7	G7	G2
スピロ-77	G2	G8	G8	G2
スピロ-78	G2	G9	G9	G2
スピロ-79	G2	G10	G10	G2
スピロ-80	G2	G11	G11	G2
スピロ-81	G2	G12	G12	G2
スピロ-82	G2	G13	G13	G2
スピロ-83	G2	G14	G14	G2
スピロ-84	G3	G4	G4	G3
スピロ-85	G3	G5	G5	G3
スピロ-86	G3	G6	G6	G3
スピロ-87	G3	G7	G7	G3
スピロ-88	G3	G8	G8	G3
スピロ-89	G3	G9	G9	G3
スピロ-90	G3	G10	G10	G3
スピロ-91	G3	G11	G11	G3
スピロ-92	G3	G12	G12	G3
スピロ-93	G3	G13	G13	G3
スピロ-94	G3	G14	G14	G3
スピロ-95	H	G3	G3	H
スピロ-96	H	G4	G4	H

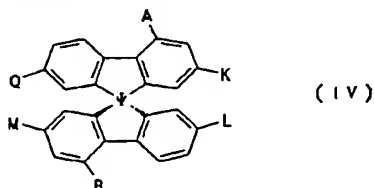
表1(括弧)

スピロビ-9-シラフルオレン誘導体

化合物	K	L	M	Q
スピロ-97	H	G5	G5	H
スピロ-98	H	G6	G6	H
スピロ-99	H	G7	G7	H
スピロ-100	H	G8	G8	H
スピロ-101	H	G9	G9	H
スピロ-102	H	G10	G10	H
スピロ-103	H	G11	G11	H
スピロ-104	H	G12	G12	H
スピロ-105	H	G13	G13	H
スピロ-106	H	G14	G14	H

本発明に従い使用されるヘテロスピロ化合物のあるものは、公知であり、あるものは、新規である。

したがって、本発明は、式(IV)：



[式中、記号は、以下の意味を有し：

Yは、Si、GeまたはSnであり；

A、B、K、L、M、Qは、同一または異なり、基；

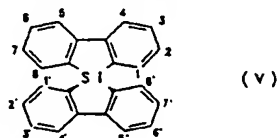
。]

で表されるスピロ化合物を提供する。

本発明のスピロ化合物または本発明に従い使用されるスピロ化合物は、有機合成についての標準作業に記載されているようなそれ自体公知の文献記載の方法、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 特に、Volume 13/5, pp. 30-87およびA. Weissberger and E. C. T. Taylor(editors)による一連の“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”の適当な巻に記載の方法によって製造される。

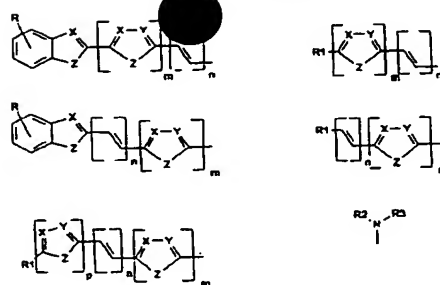
製造は、特定の反応に対して、公知であり、適用である反応条件下で行われる。使用は、それ自体公知である変種にあってもなされるので、ここでは、さらに記載しない。式(III)で表される化合物は、例えば、ビス(ピフェニル-2

2'-ジイル)シラン [=9, 9'-スピロビ(9H-シラフルオレン)] (V)より出発し得られ、その合成は、例えば、H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3243によって記載されている。



式(IIIa)で表される化合物は、例えば、9, 9'-スピロビ-9-シラフルオレンの2, 2', 7および7'位のテトラハロゲン化より出発して、続いて、類縁のC-スピロ化合物より公知の置換反応によって製造することができる(例えば、US-A-5,026,894参照)。これは、例えば、対応するシアノ化合物を介してアルデヒドまたはカルボン酸官能基に導かれ、これは、例えば、ヘテロ環を構成するために使用される。

式(IIIb)で表される化合物は、例えば、式(IIIa)で表される化合物に対すると類似の方法によって製造することができ、その反応の化学量論比は



であり、A、Bは、また、同一であっても、異なってもよく、各々は、1個

〜22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-Arまたは-O-Arであり；

Rは、-H、あるいは、1個〜22個、好ましくは、1個〜15個、特に好ましくは、1個〜12個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基、-CN、-NO₂、-NR²R³、-Arあるいは-O-Arであり；

Arは、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、これら基の各々は、1個または2個の基Rを有してもよく；

m、n、pは、相互に独立に、同一または異なり、0、1、2または3であり；

X、Yは、同一または異なり、CR、窒素であり；

Zは、-O-、-S-、-NR¹、-CR¹R⁴、-CH=CH-、-CH=N-であり；

R¹、R⁴は、同一であっても、異なってもよく、Rと同一の意味を有し；

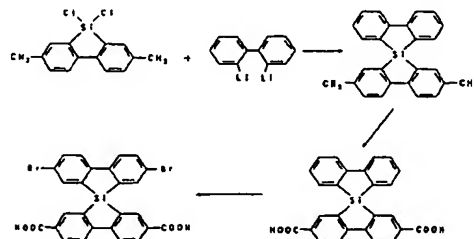
R²、R³は、同一または異なり、H、または、1個〜22個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、-Ar、あるいは、3-メチルフェニルである

、2, 2'または7, 7'位が官能化されるように選択される(例えば、J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 425 3; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, Dpaterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306およびG. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202参照)。

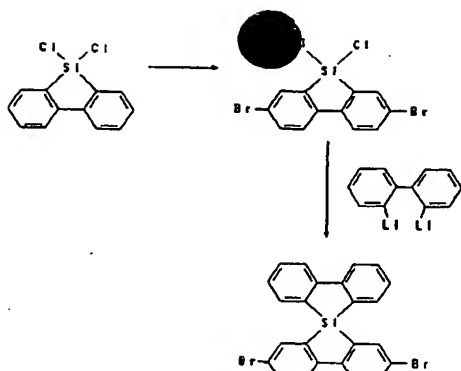
式(IIIc)および式(IIId)で表される化合物は、例えば、2, 2'-ジシアノ-9, 9'-スピロビ-9-シラフルオレンの7および7'位のジブロモ化を介して製造され、これは、式(IIIa)と同様に合成され、続いて、化合物(IIIa)に対すると同様に反応せられる。

式(IIIe)〜式(IIIg)で表される化合物は、例えば、スピロシラビ

フルオレンを構成するのに適当な置換された出発化合物を選択することによって、例えば：



および、例えば、：



によって製造することができる。

また、合成順序は、当業者になじみの深い、例えば、ニトロ化、還元、ジアゾ化およびサンドマイヤー反応が使用される。基K、L、M、Qの合成について、1、4-フェニレン基を含有する化合物に対しては、例えば、DE-A 23 44 732、24 50 088、24 29 093、25 02 904、26 36 684、27 01 591および27 52 975が引用され；ピリジン-2、5-ジイル基を含有する化合物に対しては、DE-A 26 41 724が引用され；ピリジン-2、5-ジイル基を含有する化合物に対しては、DE-A 40 26 223およびEP-A 0 391 203が引用され；ピリダジン-3、6-ジイル基を含有する化合物に対しては、DE-A 32 31 462が引用され；芳香族化合物およびヘテロ芳香族化合物の直接結合に対しては、N. Miyaura, T. Yanagi and A. Suzuki in Synthetic Communications 11(1981)513 to 519, DE-A-39 30 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. Suićekus in Tetrahedron Letters 1987, 28, 50 93; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1989, 2041 and Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989, 172, 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43 and 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434が引用される。

二置換ピリジン類、二置換ピラジン類、二置換ピリミジン類および二置換ピリ

直接、発光層に注入される。それと同時に、アノードよりの孔は、孔注入層／孔移動層に注入されるか、または、直接、発光層に注入される。

注入された電荷キャリアーは、印加される電位の作用の下、活性層を介して、相互に移動する。これは、電荷移動層と発光層との界面または発光層内部で、電子／孔対を生じ、これらは、発光して再結合する。

発光される光の色は、発光層として使用する化合物によって変化させることができ、明らかに、本発明の物質の相互の混合物およびまたその他物質、例えば、対応するカルボスピロ化合物との混合物もまた参考とされる。

使用されるエレクトロルミネセンス装置は、例えば、自己照明ディスプレイ素子、例えば、コントロールランプ、英数字ディスプレイ、標識としておよび光電子カプラーにおいて使用される。

実施例によって本発明を例示するが、本発明を実施例に限定するものではない。

実施例

実施例 1:

2, 2'-ジリチオビフェニル

2.8mmolのn-BuLiの無水ジエチルエーテル（エーテル）2.6ml溶液を5分間かけて、氷冷し、激しく攪拌する4.0g（12.9mmol）の2, 2'-ジプロモビフェニルの4.0mlエーテル溶液に滴下し、続いて、混合物を室温で5時間攪拌した。

実施例 2:

ビス（ビフェニル-2, 2'-ジイル）シラン（9, 9'-ススピロビー9-シラフルオレン）

実施例1に記載したようにして製造した、2.4mmolの2, 2'-ジリチオビフェニルの7.0mlエーテル溶液を激しく攪拌する1.87g（1.1mmol）のシリコンテトラクロライドの3.0mlエーテル溶液に1時間かけて滴下した。混合物を室温でさらに1.5時間攪拌し、3時間還流した。続いて、5.0mlのベンゼンを加え、混合物をさらに2時間還流した。10.0mlの水で振盪した後、有機相を硫酸

ダジン類の製造方法は、例えば、The Chemistry of Heterocyclic Compounds by A. Weissberger and E. C. Taylor (editors) の適当な刊に見ることができる。

本発明に従えば、記載した式(1)、式(11)および式(111)で表されるスピロ化合物は、エレクトロルミネセンス物質として使用され、すなわち、それらは、エレクトロルミネセンス装置の活性層として働く。したがって、本発明は、また、式(1)、式(11)および／または式(111)で表される1種以上の化合物を含むエレクトロルミネセンス物質を提供する。本発明の目的に対し、活性層は、電場の印加で発光することのできるエレクトロルミネセンス物質（発光層）、および、また、正および／または負の電荷の注入および／または移動を改善する物質（電荷注入層および電荷移動層）である。

したがって、本発明は、また、式(1)、式(11)および／または式(111)で表される1種以上の化合物を含む1つ以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス装置を提供する。活性層は、例えば、発光層および／または移動層および／または電荷注入層であってもよい。本発明の物質の優れた孔(hole)伝導性が特に重要であり、これは、例えば、ホトコピーおよびレーザープリンターにおいて、孔伝導層として使用することができる。このようなエレクトロルミネセンス装置の一般的な構造は、例えば、US-A-4,539,507およびUS-A-5,151,629に記載されている。

これらは、電極の少なくとも1つが透明であるカソードとアノードとの間にエレクトロルミネセンス層を含む。また、電子注入および／または電子移動層は、エレクトロルミネセンス層とカソードとの間に導入され、および／または、孔注入および／または孔移動層は、エレクトロルミネセンス層とアノードとの間に導入することができる。適当なカソードは、例えば、Ca、Mg、Al、In、Mg/Agである。適当なアノードは、例えば、AuまたはITO（透明基板、例えば、ガラスまたは透明ポリマー上の酸化インジウム／酸化錫）である。

動作において、カソードは、アノードと比較して、負の電位に置かれ、カソードよりの電極は、かくして、電子注入層／電子移動層に注入されるか、または、

マグネシウム上で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレータで、エーテルの大部分を留去した。冷却した溶液より、融点222~225℃を有する粗製の生成物1.45gを単離した。蒸発後、濾液は、さらに0.6gの生成物を与えた（合計、収率56%）。エタノールより結晶化すると、融点227℃を示した。

元素分析:

%	C	H	Si
計算値:	86.72	4.85	8.44
測定値:	86.86	4.98	8.33

この化合物の著しく高い安定性は、沸点460℃によって示され、見かけ上、分解することなく沸点に達する。

実施例 3:

ビス（ビフェニル-2, 2'-ジイル）ゲルマン（9, 9'-ススピロビー9-ゲルマーフルオレン）

実施例1に記載したように、14.0mlのエーテル中で製造した5.0mmolの2, 2'-ジリチオビフェニル溶液を、実施例2に記載したように、5.35g（2.5mmol）のゲルマニウムテトラクロライドと反応させた。ワークアップおよび酢酸エチルよりの再結晶後、2.77g（2.9%）の生成物を得た。白色プリズム、融点245℃、沸点470℃（分解なし）。

元素分析:

%	Ge
計算値:	19.23
測定値:	18.88

実施例 4:

ビフェニル-2, 2'-ジイルシリコンジクロライド

実施例1に記載したように、23.0mlのエーテル中で製造した7.8mmolの2, 2'-ジリチオビフェニルを、実施例2に記載したように、25.2g（1.48mmol、すなわち、1.8倍過剰）のシリコンテトラクロライドと反応させた。過剰のS

ICl₄を留去し、ワークアップ後、3. 0gの固体生成物を得、酢酸エチルより再結晶すると、これは、実施例2に記載したようなビス（ビフェニル-2, 2'-ジイル）シラン2. 89g（2. 2%）を与えた。合わせた母液を蒸発させ、残るオイルを0. 01ミリバールで蒸留すると、初期画分として、少量のビフェニルが得られ、108~110℃の主要画分としてビフェニル-2, 2'-ジイルシリコンジクロライド7. 41g（3. 8%）が得られた。

元素分析:

%	C l	S i
計算値:	28. 3	11. 33
測定値:	26. 5	10. 75

実施例 5:

10, 10-ビフェニル-2, 2'-ジイルフェノキサシリン

H. Gilman, W. J. Tropka, J. Org. Chem. 27, 1418(1962)によって記載されているようにして製造した、12. 0mmolの2, 2'-ジリチオジフェニルエーテルの18. 0ml THF溶液を、実施例4に記載したようにして製造した、37. 7g（15. 0mmol）のビフェニル-2, 2'-ジイルシリコンジクロライドの20. 0ml THF溶液に加えた。混合物を20℃で12時間攪拌し、水と硫酸との混合物を用いて加水分解し、水相をエーテルで抽出した。≦0. 05mmで蒸留ワークアップ後、150℃で得られる主要画分をエタノールより再結晶した: 12. 5g（3. 0%）。

実施例 6:

ビス（ビベンジル-2, 2'-ジイル）シラン

15g（4. 0mmol）の2, 2'-ジブプロモベンジルと97mmolのn-ブチリチウムの1. 7モルヘキサン画分溶液とより予め製造した2, 2'-ジリチオビベンジルの溶液に、2. 1ml（2. 0mmol）のシリコンテトラクロライドの50ml THF溶液を滴下した。混合物を1時間還流し、実施例5におけるようにワークアップした。圧力0. 05mm、125℃~210℃で、5. 0gの固化するオ

281℃（キシレンより）。

5. 4g（1. 0mmol）のテトラキス（ビフェニル-4）シランを、溶液に窒素を通しつつ、20. 0mlの1, 2-ジクロロベンゼンに溶解し、6. 5g（4. 0mmol）の塩化第2鉄を少量ずつ添加した。混合物を3時間かけて加熱沸騰させた。オフガス中にNH₄Clとして、HClがもはや検知されなくなった時、ロータリーエバポレータで、混合物を蒸発させ、残渣を数回5重量%強の塩酸で蒸解し、1gのシリカゲルを加えてキシレンより残渣を再結晶した: 2. 7g（5. 1%）。

実施例 9:

2, 2'-ジニトロ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレン

20mlの無水酢酸を使用して、3. 16g（1. 3mmol）のCu（NO₃）₂・3H₂Oを室温で取り、攪拌する。数分後、内部温度が約40~45℃に上昇し、青色の懸濁液が濁る。2g（6mmol）の9-シラー-9, 9'-スビロビフルオレンを、続いて、加え、攪拌を40℃で継続する。40℃で4時間後、反応は、完

了する。反応の間、懸濁液の色は、青緑色に変化する。それを注意深く攪拌しつつ、約100mlの水に入れ、クロロホルムで振盪する。ロータリーエバポレータで有機相を蒸発させ、残渣を少量のクロロホルムに溶解させた後、溶液は、100mlのヘキサンで沈殿させる: 2gの無色の生成物（7. 9%）。

2, 2', 7, 7'-テトラニトロ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンは、種々の化学量論量を使用する同一のルートによって主要生成物として得ることができる。

実施例 10:

2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレン

4. 0gのジニトロスビロ-9-シラビフルオレンおよび4. 0gの鉄粉末の混合物を、100mlのエタノール中で還流し、その間、15mlの濃塩酸を30分間かけて滴下した。さらに30分間還流後、過剰の鉄を濾去した。緑色の濾液を400mlの水、15mlの濃NH₄OH溶液および20gの酒石酸ナトリウムカリウムの溶液に加えた。鉄錯体の暗緑色の溶液より白色のジアミンを濾去した。このジ

特表平10-509996

イルが得られ、2回再結晶した。これは、融点175℃を有する1. 0g（1. 3%）のビス（ビベンジル-2, 2'-ジイル）シランを与えた。

元素分析:

%	C	H
計算値:	86. 60	6. 19
測定値:	86. 21	6. 05

実施例 7:

ビス（α, α'（β'）-ジブプロモベンジル-2, 2'-ジイル）シランよりのビス（スチルベン-2, 2'-ジイル）シラン

実施例6に記載したようにして製造した1. 94g（5mmol）のビス（ビベンジル-2, 2'-ジイル）シランと、N-ブプロモコハク酸イミド1. 78g（1. 0mmol）との100mlテトラクロメタンスラリーを、300ワットの白熱タン

グステン電球照射下、加熱沸騰させた。形成されるコハク酸イミドを吸引濾去し、ロータリーエバポレータで、濾液を蒸発乾固させ、残渣を15mlのトルエンに取り、2mlの2-ジメチルアミノエタノールと混合した。混合物を48時間攪拌し、ついで、6時間加熱沸騰させた。減圧で、トルエンを除去し、残渣を5重量%強の水酸化ナトリウム溶液50mlと混合し、エーテルで振盪した。硫酸マグネシウム上で乾燥した後、エーテルを蒸発させ、残渣を30gのシリカゲル上、トルエン/シクロヘキサンでクロマトグラフィーにより精製した。

実施例 8:

テトラキス（ビフェニル-4）シランよりの3, 3', 5, 5'-テトラフェニル-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレン

10. 8g（46. 3mmol）の4-ブプロモフェニルと1. 95g（11. 6mmol）のシリコンテトラクロライドとを100mlの絶対エーテルに溶解し、続いて、2. 5g（11. 0mmol）のナトリウムで処理した。混合物を加熱還流し、ついで、金属が溶解するまで、室温でさらに4時間攪拌した。エーテルの除去後、残渣をソックスレーの装置内で、トルエンで抽出した: 6. 7g（9. 0%）、mp

アミンは、それを希塩酸に溶解し、室温で攪拌し、活性炭(Darco)および濾過によって精製した。濾過した溶液は、（正確なガラス攪拌機で）機械的に攪拌しつつ、NH₄OH溶液で滴下中和し、沈殿した生成物は、吸引濾去した。これは、3. 3gの白色2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンを与え、それをエタノールより再結晶した。

2, 2', 7, 7'-テトラアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンは、種々の化学量論量を使用する同一の方法によって主要生成物として得ることができる。

実施例 11:

2, 2'-ジブプロモ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレン

2. 0g（5. 5mmol）の2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンを20mlの水と5mlの濃臭化水素酸に溶解し、約0℃に冷却し、この温度に維持しつつ、0. 8gのNaNO₂の約5mlの水溶液と緩やかに混合する。混合物をこの温度で約30分間攪拌し、得られたビスジアゾニウム塩の溶液を1

gのCuBrの10mlHBr氷冷溶液に注ぐ。得られた溶液は、100℃で攪拌すると、ガス発生が生じ、形成される生成物は、白色の析出物として沈殿する。ガス発生が終了後、生成物は、吸引濾去し、溶液が中性になるまで、NaHCO₃で洗浄し、塩類がなくなるまで、水で洗浄する。生成物は、続いて、クロロホルム/ヘキサンより再沈殿させる: 1. 8gの無色の粉末（6. 6%）。

2, 2', 7, 7'-テトラブプロモ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンは、種々の化学量論量を使用する同一のルートによって、2, 2', 7, 7'-テトラアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンより主生成物として得ることができる。

実施例 12:

2, 2'-ジブプロモ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンより2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレンを介しての9, 9'-スビロ-9-シラビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸

実施例11に記載したような、1.1g (4mmol)の2,2'-ジブロモ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンと、0.54gのCuCNとを5mlのDMF中で6時間還流した。3gのFeCl₃ (水和されている)と1.5mlの濃塩酸との20ml水混合物に、得られた褐色の混合物を注いだ。Cu錯体を破壊するために、混合物を60~70℃に30分間維持した。

高温の水溶液をトルエンで2回抽出した。ついで、有機相を、希塩酸、水および10重量%のNaOH水溶液で洗浄した。有機相を濾過し、蒸発させた。得られた黄色の残渣をメタノールより再結晶した。これは、0.64g (70%)の2,2'-ジシアノ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンを微分黄色がかった結晶 (溶融範囲: 230~260℃) として与えた。

3.82g (10mmol)の2,2'-ジシアノ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンを30重量%のNaOHと40mlのエタノールとで6時間還流した。スピロシラビフルオレンジカルボン酸のジナトリウム塩が黄色の固体として沈殿し、それを濾去し、25重量%のHCl水溶液と加熱し、遊離の酸を単離した。スピロシラビフルオレンジカルボン酸は、水酢酸より再結晶した。これは、

2.52g (60%)の白色結晶 (mp. >360℃, 1685cm⁻¹にC=OのIRバンド) を与えた。

実施例 13:

9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2',7,7'-テトラカルボン酸を2,2',7,7'-テトラブロモ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンより同様に製造した。

実施例 14:

V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 1979, 62, 2285の方法と同様の方法を使用して、9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸より、2,2'-ビス (ヒドロキシメチル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンを介しての2,2'-ビス (プロモメチル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン

9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン

実施例14に記載したような、2.7g (22mmol)のサリチルアルデヒドおよび5.4g (10mmol)の2,2'-ビス (プロモメチル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンを室温で15mlのDMFに溶解し、0.9g (2.5mmol)の微粉砕したNaOHとスパチュラの先端程度のKIとを添加した。混合物を加熱沸騰し、沸騰温度で1時間攪拌した。冷却後、反応溶液を0.5mlの濃塩酸、7mlの水および7mlのメタノール混合物と混合した。室温で、攪拌を1時間継続し、結晶質の反応生成物を吸引濾去し、最初に、冷メタノールで、ついで、水で洗浄し、60℃で減圧乾燥した。これは、4.6g (79%)のビスベンジルフェニルエーテルを与えた。

6.0g (10mmol)のビスベンジルフェニルエーテルを10mlのトルエン中新たに蒸留したアニリン2.1g (22.5mmol)と混合した。スパチュラの先の量のp-トルエンスルホン酸を加え、水分離器に結合し、水がもはや分離されなくなるまで (約3~5時間) 沸騰させた。反応混合物を冷却すると、対応するビスベンジリデンフェニルアミンが結晶した。それを吸引濾去し、メタノールで洗浄し、60℃で減圧乾燥した。それは、DMFよりの再結晶によってさらに

精製することができる。7.5g (10mmol)のビスベンジリデンフェニルアミンと0.62g (11mmol)のKOHとを、窒素下、30mlのDMFに導入する。続いて、混合物を、攪拌しつつ、100℃に4時間加熱する。室温まで冷却後、沈殿を濾去し、少量のDMFと水とで洗浄した。減圧乾燥オープン中60℃で乾燥後、2,2'-ビス (ベンゾフラン-2-イル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンは、メチルベンゾエートよりの再結晶によって精製した。

実施例 17:

2,2',7,7'-テトラキス (ベンゾフラン-2-イル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンは、適当に化学量論量を変化させ、実施例1と同様の方法を使用して製造した。

実施例 18:

2,2',7,7'-テトラフェニル-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレ

室温で、70重量%のナトリウムジドロビス (2-メトキシエトキシ) アルミネート (Fluka)の10gトルエン溶液を2.08g (5mmol)の2,2'-ジカルボキシ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸の20ml懸濁液に緩やかに滴下した。2時間還流の間にカルボン酸は溶解するが、この2時間の還流後、過剰の還元剤を、水を使用し、10℃で分解し、混合物を濃塩酸で酸性とし、クロロホルムで振盪した。

有機相は、水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、蒸発させ、残渣をベンゼンより再結晶した。これは、1.7gの9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジメタノール (mp. >250℃) を与えた。33重量%の臭化水素の水酢酸水溶液9.2gを1.4gの9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジメタノールの400mlトルエン溶液に滴下し、混合物を7時間還流した。ついで、それを200mlの水と混合し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、蒸発させた。トルエンを使用するシリカゲル上でのクロマトグラフィーは、11gの2,2'-ビス (プロモメチル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンを無色の小板状物質 (platelet) として与えた。

実施例 15:

実施例14に記載したような、0.4gの9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジメタノールの15mlトルエン溶液を5gの酸化クロム (V) 担持グラファイト (Seloxxette, Alpha Inorganic) と混合し、窒素下、48時間還流した。ついで、焼結ガラスフィルターを介して、混合物を濾過し、濾液を蒸発させた。クロロホルムを用いるシリカゲル上でのクロマトグラフィーおよび塩化メチレン/エーテルよりの結晶化は、150mgの9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2,2'-ジカルボアルデヒド (mp. >300℃) と、200mgの2'-ヒドロキシメチル-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン-2-カルボアルデヒド (mp. >260℃) とを与えた。

実施例 16:

W. Sahn, E. Schinzel, P. Jürges, Liebigs Ann. Chem. 1974, 523の方法と同一の方法を使用しての、2,2'-ビス (ベンゾフラン-2-イル) -9,9'-

ン

5.1g (7.9mmol)の2,2',7,7'-テトラブロモ-9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン、3.86g (31.6mmol)のフェニルホウ素酸 (phenylboronic acid)、331.5mg (1.264mmol)のトリフェニルホスフィンおよび70.9mg (0.316mmol)のパラジウムアセテートを65mlのトルエンと40mlの炭酸ナトリウム水溶液 (2M) との混合物中でスラリー化した。混合物を、激しく攪拌しつつ、24時間還流した。室温まで冷却後、それを吸引濾過し、固体を水で洗浄し、減圧、50℃で乾燥した。これは、2.4gの生成物を与えた。濾液を50mlのトルエンで抽出し、乾燥した有機相を蒸発乾固させた。これは、さらに、1.42gの生成物を与えた。

合計収率: 3.82g (76%)。

実施例 19:

2,2',7,7'-テトラキス (ビフェニル-4-イル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレン

5.1g (7.9mmol)の2,2',7,7'-テトラブロモスピロ-9-シラビフルオレン、6.57g (33.2mmol)のビフェニルホウ素酸 (biphenyl

boronic acid)、331.5mg (1.264mmol)のトリフェニルホスフィンおよび70.9mg (0.316mmol)のパラジウムアセテートを65mlのトルエンと40mlの炭酸ナトリウム水溶液 (2M) との混合物中でスラリー化した。混合物を、激しく攪拌しつつ、24時間還流した。室温まで冷却後、それを吸引濾過し、固体を水で洗浄し、減圧、50℃で乾燥した。

収率: 5.87g (79%)。

実施例 20:

2,2',7,7'-テトラキス (ビフェニル-4-イル) -9,9'-スピロ-9-シラビフルオレンの合成

還流冷却器と正確なガラス攪拌機とを備えた250mlの2径フラスコに、5.5gの2,2',7,7'-テトラブロモスピロ-9-シラビフルオレン、7.2gの4-ビフェニルホウ素酸および400mgのテトラキス (トリフェニルホ

スフィン)パラジウム(0)を100mlのベンゼンと50mlの炭酸カリウム溶液の混合物中でスラリー化した。正確なガラス攪拌機で攪拌しつつ、保護ガスのガスシール下で、混合物を8時間還流した。冷却後、生成物を吸引濾過し、沈殿を水で洗浄し、乾燥した。濾液において、トルエン相を分離し、水相をクロロホルムで1回振盪した。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発させ、かくして、生成物の第2の画分を与えた。2つの生成物画分は、合わせ(8g)、クロロホルムに溶解した。クロロホルム溶液を活性炭で沸騰させ、シリカゲルを入れた短いカラムを介して濾過した。蒸発およびクロロホルム/ペンタンよりの再結晶は、無色の結晶を与え、これは、UV照明下、青色に蛍光した。融点: 40.8℃(DSC)

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 7.14(d, J=1.53Hz, 4H); 7.75(dd, J=7.93, 1.53 Hz, 4H); 8.01(d, J=7.93Hz, 4H); 7.34(dd, J=7.32, 1.37Hz, 4H); 7.42(t, J=7.32Hz, 8H); 7.58(24H)。

実施例 21:

9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライドと5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾールとよりの2, 2'-ビス[15

(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリー-2-イル]-9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレンの合成

(21a) 5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾールの合成

還流冷却器を備えた250mlの丸底フラスコに、4.9gのp-tert-ブチルベンゾニトリル、3.82gの塩化リチウムおよび5.85gのナトリウムアジドならびに8.2gのトリエチルアンモニウムブロマイドを100mlのDMF中120℃に8時間加熱した。室温まで冷却後、100mlの水を加え、混合物を、氷浴で、希塩酸と、もはや沈殿が形成されなくなるまで、混合した。混合物を吸引濾過し、沈殿を水で洗浄し、乾燥した。エタノール/水よりの再結晶は、4.4gの無色の結晶を与えた。

(21b) 9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライド

-9-シラビフルオレン層の厚さ a₁=60nm、

アルミニウムトリス(8-オキシキノリン)層の厚さ: b₁=20nm、

Al+Mg(3%)層の厚さ: c₁=135nm、

類似の試験標品: a₂=60nm、b₂=0nm、

a₃=41nm、b₃=150nm。

3つの試験標品全てが青色のエレクトロルミネセンスを示した。

還流冷却器と乾燥チューブとを備えた100mlの丸底フラスコで、実施例12に記載したような、2.1g(5mmol)の9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸を20mlの(新たに蒸留した)チオニクロライドおよび3滴のDMFと4時間還流した。冷却後、還流冷却器を蒸留ブリッジと交換し、過剰のチオニクロライドを減圧で留去した。40mlの石油エーテル(沸点: 30~60℃)を残渣に加え、留去し、結晶酸クロライドを残した。

(21c) 2, 2'-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリー-2-イル]-9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレン

20mlの無水ピリジンに溶解した2.0g(11mmol)の5-(4-tert-ブチルフェニル)テトラゾールを、実施例21, bに記載したように、酸クロライドに加え、保護ガス下、混合物を2時間還流した。冷却後、混合物を200mlの水に注ぎ、2時間放置した。沈殿したオキサジアゾール誘導体を吸引濾過し、水で洗浄し、減圧で乾燥した。続いて、クロロホルム/酢酸エチル(99:1)を使用し、それをシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ、クロロホルム/ペンタンより再結晶した。これは、2.3gの無色の結晶を与えた。

実施例 22:

実施例19に記載したような、2, 2', 7, 7'-テトラキス(ビフェニル-4-イル)-9, 9'-スビロー-9-シラビフルオレンをクロロホルムに溶解し(30mg/ml)、スピンコーティング(1,000rpm)により、インジウム、/酸化錫(ITO)で被覆されたガラス支持体に適用し、均一で透明なフィルムを形成した。Mg/Ag(80/20)の電極を、真空蒸着によって、このフィルムに適用した。ITO電極と金属電極との間に電位を印加すると、金属電極は、ITO電極と比較して、負の電位を有し、青色のエレクトロルミネセンスが観測された。

実施例 23:

実施例22に記載したように、ITO層(30オーム)上に、真空蒸着によって、さらなる試験標品を製造し、以下のパラメータが得られた:

2, 2', 7, 7'-テトラキス(ビフェニル-4-イル)-9, 9'-スビロー

フロントページの続き

- (72)発明者 ザルベック、ヨーゼフ
ドイツ連邦共和国デー—65779 ケルクハ
イム、アム・フラックスラント 56
- (72)発明者 シェンク、ヘルマン
ドイツ連邦共和国デー—65719 ホフハイ
ム、ブレッケンハイマー・シュトラーセ
32
- (72)発明者 シュテーリン、トマス
ドイツ連邦共和国デー—65830 クリフテ
ル、フランクフルター・シュトラーセ 14

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 95/04593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K11/06 H05B33/14 C07C13/72 C08G79/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K H05B C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 676 461 (HOECHST) 11 October 1995 see the whole document -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 1996

Date of mailing of the international search report

22.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

